Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Apparati e condizioni operative per lo studio degli idrati di miscele metano/anidride carbonica

Simone Arca, Emilio D'Alessandro

RDPower
Developing Innovation > >

Report RdS/2013/181

APPARATI E CONDIZIONI OPERATIVE PER LO STUDIO DEGLI IDRATI DI MISCELE METANO/ANIDRIDE CARBONICA

Simone Arca, Emilio D'Alessandro (RDPower S.r.l.)

Giugno 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2012
Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente
Progetto: Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili
Obiettivo: Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale
Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Incarico di Servizio "Upgrading del biogas mediante la formazione di gas idrati"

Responsabile scientifico ENEA: Vito Pignatelli

Responsabile scientifico RDPower: Simone Arca

Indice

Sommario

Nel presente documento viene illustrato il sistema messo a punto da RDPower S.r.l. per lo studio di idrati di miscele gassose di metano ed anidride carbonica. Il sistema deriva dalla esperienza acquisita da RDPower nella produzione e studio di Idrati di gas in precedenti progetti di Ricerca Industriale. Le apparecchiature descritte nel presente documento sono state sviluppate, realizzate e collaudate in via prototipale presso i laboratori di RDPower con lo scopo di sviluppare la fase sperimentale prevista dall'accordo con ENEA. Lo sviluppo di tali prototipi ha inoltre lo scopo di raccogliere dettagli tecnico realizzativi più approfonditi al fine di fornire ad ENEA apparecchiature ottimizzate per gli scopi desiderati.

1 Introduzione

I Gas Idrati, noti scientificamente come "Clatrati Idrati", sono sistemi nano-strutturati auto-assemblanti generati dall'interazione di acqua e gas. È noto infatti che quando l'acqua, a temperature di poco superiori ai 0°C, è sottoposta alla pressione di un gas, tende ad intrappolarlo in una fase solida molto simile al ghiaccio nella quale ogni singola molecola di gas è "ingabbiata" in una struttura dodecaedrica costituita da 20 molecole di acqua. I Gas Idrati sono noti da più di un secolo, tuttavia sono rimasti confinati al ruolo di "curiosità da laboratorio" fino agli anni '80, quando, la scoperta di immensi giacimenti di Metano Idrato naturale, ha acceso i riflettori su quella che promette di essere una fonte energetica alternativa e abbondante. E' quindi negli anni '80 che iniziano gli studi di caratterizzazione e descrizione di questi sistemi [1]. Tra fase idrato e fase gas si instaura un equilibrio in base al quale, ogni gas, in funzione delle interazioni deboli che si instaurano con l'acqua, mostra un particolare profilo di equilibrio P/T. Una miscela gassosa binaria, in condizioni opportune di temperatura e pressione, forma una fase Idrato più ricca di uno dei due componenti ed una fase gas più ricca dell'altro. Sulla base di questa evidenza è possibile ipotizzare un processo di separazione di miscele gassose basato sulla formazione di Gas Idrati. Processi basati su questo principio sono già stati proposti per la separazione di miscele CO_2/N_2 e CO_2/H_2 con promettenti risultati [2]. L'Anidride carbonica ed il metano, principali costituenti del Biogas, formano entrambi Idrato e le loro miscele mostrano un comportamento analogo alle miscele CO_2/N_2 e CO_2/H_2 per le quali la separabilità mediante Gas Idrati è già stata dimostrata. Le condizioni operative di formazione di Gas Idrato tra CH_4 e CO_2, tuttavia, sono meno favorevoli di quelle della miscela CO_2/N_2 e della miscela CO_2/H_2. In particolare, poiché l'H_2 è ancora da alcuni considerato un "Non Clathrate Former", è facilmente rimuovibile dal mix di partenza. In ogni caso, come dimostrato in letteratura [3], anche la miscela CO_2/CH_4 è separabile mediante formazione di Gas Idrati, pur con una selettività inferiore. La separazione di miscele di gas è un argomento nuovo nel mondo dei gas Idrati, principalmente orientato alla caratterizzazione dei giacimenti ed alle problematiche di "Flow Assurance", tuttavia negli ultimi 5 anni sono sempre di più i gruppi di ricerca che si impegnano sull'argomento, con risultati interessanti ed incoraggianti. E' interessante inoltre il fatto che per la miscela CO_2/CH_4 sono stati osservati da diversi gruppi di ricerca comportamenti anomali per quanto concerne la separabilità mediante idrati con risultati spesso contrastanti [4]. Si è osservato infatti che per questa miscela i fattori cinetici sono determinanti e possono influire anche considerevolmente sulla efficienza di separazione del processo. Inoltre molto interessante è il comportamento dell'idrato formato da questa miscela, infatti l'Idrato di CO_2 termodinamicamente più stabile di quello del CH_4, in determinate condizioni dissocia più facilmente e velocemente dell'Idrato di CH_4 [5]. Queste anomalie, potrebbero essere correlate con una proprietà tipica degli Idrati di Metano ed in generale di quelli con struttura SI nota in letteratura come "Anomalous Preservation", o "Self Preservation", fenomeno in base al quale l'Idrato di Metano risulta particolarmente stabile a temperature di poco inferiori a 0 °C, con cinetiche di dissociazione inferiori di diversi ordini di grandezza rispetto alle cinetiche di dissociazione tipiche dei Gas Idrati [6].

Il grafico riportato in Figura 1 evidenzia il fenomeno della Self Preservation per l'Idrato di Metano. Si osserva chiaramente come nel range di temperature comprese tra 240 K e 265 K la cinetica di dissociazione dell'Idrato sia notevolmente più lenta di quella attesa: ciò si manifesta a seguito di una rapida depressurizzazione dell'Idrato di metano fino a pressione ambiente (simboli circolari nel grafico), mantenendo i campioni nel range di temperature sopraccitato. Il fenomeno è ancora più marcato se la depressurizzazione non è totale, come evidenziato nel grafico per esperimenti di dissociazione condotti a 2 MPa (riportati con simboli quadrati nel grafico), ossia appena al di sotto delle condizioni di equilibrio. Il fenomeno della Self Preservation, osservato per la prima volta per gli Idrati di Metano, sembra essere tipico degli Idrati con struttura cristallina SI. Infatti sistemi noti per dare strutture cristalline diverse come la SII, non mostrano questo comportamento (simboli rombici nel grafico). Anche l'idrato di CO_2 mostra il comportamento cinetico della Self Preservation, questo perché la CO_2, come il Metano forma idrati con struttura cristallina di tipo SI, tuttavia il fenomeno per l'Idrato di CO_2 non è ben caratterizzato come per l'Idrato di Metano. Risultati sperimentali dimostrano come l'idrato di CO_2 e di Metano abbiano un comportamento cinetico in dissociazione sensibilmente diverso ed influenzato principalmente dalla natura

chimica dei gas stessi ed anche dall'eventuale uso di additivi che possano intervenire a livello cinetico e/o termodinamico [7].

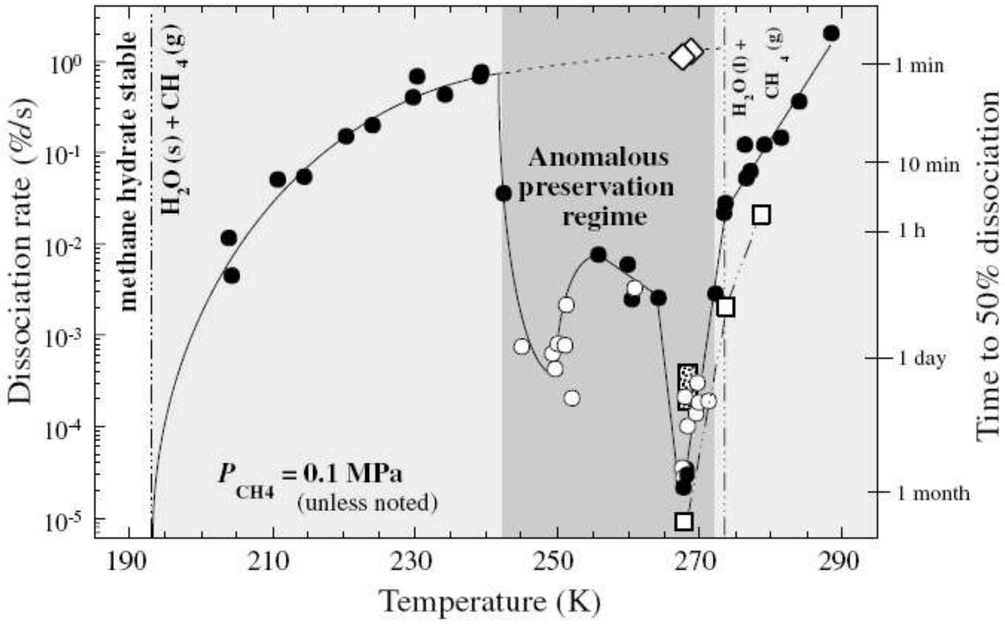


Figura 1. Il fenomeno della Anomalous Preservation per il Metano Idrato, o "Self Preservation". Il grafico riporta la cinetica di dissociazione nel raggiungere il 50% di dissociazione del campione di Metano Idrato a pressione atmosferica (0,1 MPa). I tondi pieni rappresentano punti sperimentali, mentre i tondi vuoti sono estrapolazione per campioni che non raggiungono il 50% di dissociazione. I quadri vuoti rappresentano esperimenti analoghi condotti sotto pressione (2 MPa), mentre i rombi sono relativi al comportamento di Idrati della miscela Metano Etano caratterizzati dalla struttura cristallina SII che non mostra fenomeni di Self Preservation. Grafico da *L.A. Stern et al. Can. J. Phys. 81: 271–283 (2003).*

L'influenza marcata di fattori cinetici sul comportamento nella formazione di Gas Idrati della miscela CO_2/CH_4 apre dunque una finestra di operatività investigativa. Il presente progetto di ricerca mira quindi a valutare la fattibilità tecnica della separazione della miscela CO_2/CH_4 mediante formazione di Gas Idrati, processo che in linea di principio, date le condizioni operative moderate rispetto a metodi alternativi, potrebbe risultare anche energeticamente vantaggioso [8].

2 Condizioni operative per la separazione mediante idrati

In riferimento alle condizioni operative necessarie ad esplorare sperimentalmente la separabilità della miscela CO_2/CH_4 possiamo dire che a 3 °C il CH_4 forma Idrato a 3,5 MPa, mentre la CO_2 forma Idrato a 1.8 MPa. Alla stessa temperatura la CO_2 inoltre inizia a liquefare a 3,8 MPa. Queste condizioni operative determinano lo spazio sperimentale in termini di Pressione e Temperatura.

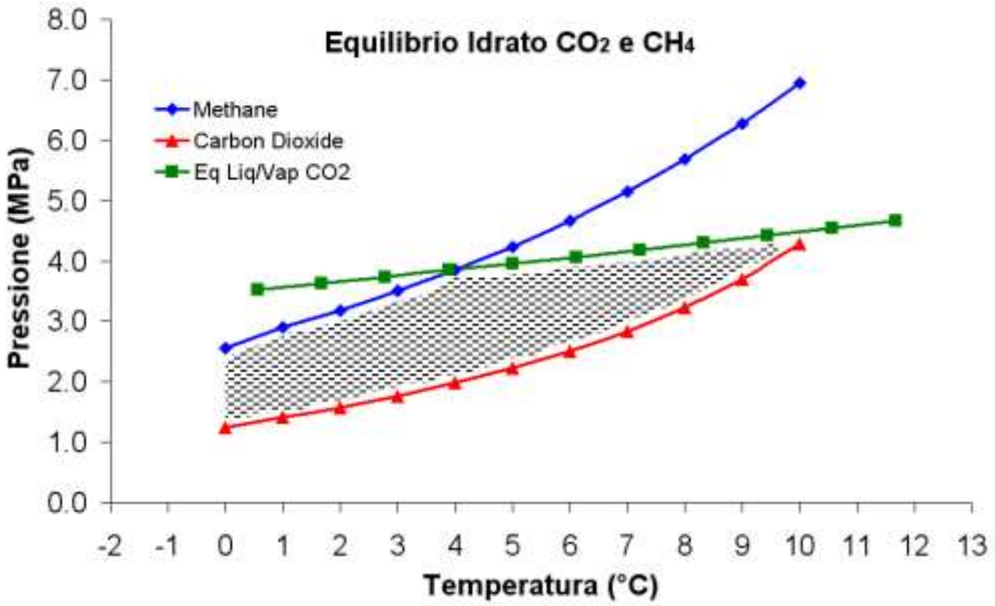


Figura 2. Grafico riportante gli equilibri di fase di cui si dovrà tener conto nella fase sperimentale, in blu con simbolo rombo la curva di equilibrio CH_{4Gas}/ $CH_{4Idrato}$; in rosso con simbolo triangolo la curva di equilibrio $CO_{2Gas}/CO_{2Idrato}$, in verde con simbolo quadrato la curva di equilibrio $CO_{2Gas}/CO_{2Liquida}$. La zona tratteggiata compresa tra le tre curve rappresenta il campo nella regione P-T in cui si potranno eseguire esperimenti.

Il biogas è una miscela gassosa principalmente costituita da CO_2 e CH_4 con composizioni pari al 55% - 65% v/v di Metano ed il resto CO_2. In misura inferiore sono presenti altri inquinanti gassosi come H_2S, O_2, N_2, generalmente in concentrazioni inferiori all'1%. Al fine di investigare i fenomeni cinetici che governano il processo di separazione mediante idrati della miscela CO_2/CH_4 è necessario operare nel range P-T evidenziato in Figura 2 con il tratteggio nero. Questa zona è compresa tra le curve di equilibrio dell'idrato di CO_2 e CH_4 e la curva di equilibrio liquido/gas per la CO_2, questo per evitare di incorrere nella liquefazione della CO_2. Le temperature invece sono superiori a 0 °C per evitare di incorrere nella formazione di ghiaccio prima dell'idrato. In queste condizioni operative di P,T si dovrà studiare anche l'effetto di condizionanti cinetici come i tensioattivi, che normalmente vengono utilizzati in concentrazioni comprese tra i 100 ppm e i 500 ppm. Noti per avere effetto di accelerare la cinetica di formazione dell'idrato di CH4 sono i tensioattivi della classe dei solfati e solfonati come l'SDS o il LABSA. Interessante è anche valutare l'effetto delle condizioni chimico fisiche dell'acqua quali il pH e la salinità sulla formazione di idrati e sulla selettività nei confronti della miscela CO_2/CH_4.

Al fine di studiare questi fenomeni è pertanto necessario realizzare un'opportuna apparecchiatura da laboratorio che permetta di operare nelle seguenti condizioni:

- Pressione di sperimentazione: fino a 10 MPa.
- Temperature di esercizio: da temperatura ambiente a -5 °C.
- Possibilità di creare miscele "ad hoc" di CO_2/CH_4 .
- Sistema di mescolamento interno in pressione ad accoppiamento magnetico.
- Sistema di monitoraggio e controllo dei parametri sperimentali come Pressione P, Temperatura T, Tempo e Composizione del Gas.

Tale apparecchiatura è quindi sostanzialmente un'autoclave che permette di eseguire reazioni in pressione di gas, dotata di opportuni sistemi di raffreddamento e controllo della temperatura. L'autoclave è collegata ad un sistema di caricamento della miscela di gas secondo le composizioni desiderate e di un sistema di monitoraggio della composizione del gas. L'autoclave è inoltre provvista di un sistema di misurazione e controllo della pressione.

3 Principi di operatività sperimentale

La procedura sperimentale da seguire per la raccolta dati è la seguente:

- Caricamento dell'autoclave con acqua distillata o con soluzione contenente gli opportuni additivi da testare, l'autoclave deve essere riempita per circa metà del volume, è importante annotare la quantità esatta di soluzione caricata.
- L'autoclave viene chiusa, assicurata ai supporti e connessa a tutti i dispositivi di misurazione e caricamento descritti nel paragrafo 4.1.
- L'autoclave viene connessa alla linea di caricamento e si pratica il vuoto al suo interno, come descritto nel paragrafo 4.2.
- Si inizia il caricamento con la CO_2 fino alla pressione desiderata per la composizione che si vuole testare, la quantità di CO_2 immessa sarà registrata dall'apposito misuratore termo-massico e/o di pressione, come descritto nel paragrafo 4.2.
- Si conclude il caricamento con il CH_4 fino alla pressione di sperimentazione desiderata, il valore della quantità di CH_4 immesso sarà registrato dal misuratore termo-massico, come descritto nel paragrafo 4.2.
- Si scollega la linea di caricamento chiudendo le opportune valvole, come descritto nel paragrafo 4.2.
- Si attiva il sistema di agitazione interno descritto nel paragrafo 4.3.
- Si imposta il profilo di temperatura per la sperimentazione che generalmente implicherà una stasi ad una temperatura iniziale per stabilizzare il sistema, una rampa di raffreddamento fino alla temperatura di formazione di idrato, una stasi fino alla formazione di idrato che verrà identificata tramite un picco di temperatura dovuto al calore latente di formazione dell'idrato descritto nel paragrafo 4.4 e 4.6.
- Una volta formato l'idrato si procede, se necessario, al prelievo di un campione della fase gas per analizzarne la composizione come descritto nel paragrafo 4.5.

Una volta formato l'idrato si potrà procedere, a seconda delle necessità a:

- Sotto-raffreddamento, decompressione, produzione di vuoto, dissociazione dell'idrato in condizioni controllate e prelievo della fase gas rilasciata al fine di analizzare i fenomeni di "anomalous preservation".
- Decompressione e relativo recupero del campione di idrato per studi con altri apparecchi.
- Dissociazione dell'idrato per un nuovo ciclo sperimentale.

Tutti i dati relativi a temperatura pressione e flussi sono monitorati e registrati in automatico da un software di monitoraggio e controllo.
Al fine di raccogliere parallelamente più dati sperimentali si possono realizzare più di una autoclave per aumentare il numero di esperimenti eseguibili in un certo periodo di tempo.

4 Descrizione dispositivi

4.1 Reattoristica in pressione

L'autoclave, che costituisce il reattore dove verranno sintetizzati i gas idrati, è realizzata in 2 componenti: un bicchiere, che contiene i fluidi di reazione, e un tappo flangiato al quale sono connesse tutte le utenze e il sistema di agitazione. La flangia è realizzata con un sistema di chiusura di tipo "quick closure" per agevolare le ripetute operazioni di apertura e chiusura per i vari esperimenti. Grazie a questa tipo di apertura non è necessario rimuovere i bulloni della flangia per l'apertura del reattore, ma semplicemente allentarli, in modo da permettere una leggera rotazione del bicchiere dell'autoclave rispetto al coperchio flangiato; in questo modo le teste dei bulloni possono essere sfilate dalle asole realizzate sul coperchio permettendo la completa separazione tra bicchiere e coperchio dell'autoclave, come riportato in Figura 3.
Per limitare la coppia di serraggio e rendere più agevole e veloce l'apertura, le tenute possono essere realizzate secondo il principio MMC (Metal to Metal Contact) o con un O-ring di tenuta di facile sostituzione. L'autoclave è realizzata in acciaio inox EN 1.4401 commercialmente noto come AISI 316, nel caso si desideri un grado di resistenza a potenziali agenti corrosivi più elevato si potrà optare per l'EN 1.4571 commercialmente noto come AISI 316Ti. Le parti in pressione sono realizzate secondo il principio DBF della PED (Design by Formula) e verificate secondo il principio DBA (Design by Analysis). Sul tappo del reattore sono predisposte 4 connessioni per raccorderia in pressione con filettature del tipo 1/8 NPT, standard tipico per apparecchiature in pressione. Sul coperchio flangiato dell'autoclave sono alloggiati i seguenti dispositivi:

- 1 manometro analogico con fondo scala 40 MPa, per una rapida misura della pressione interna;
- 1 manometro digitale con fondo scala 40 MPa e precisione superiore allo 0,2% FS per una lettura e registrazione in continuo della pressione interna del reattore, il segnale di pressione viene trasmesso con standard analogico 4-20 mA;
- 2 sonde di temperatura di tipo termocoppia o Pt100 con range di misurazione -50 °C ÷ +250 °C per una lettura diretta della temperatura interna e del reattore.
- La quarta connessione è destinata all'ingresso e uscita del gas, su di essa è montata una valvola di intercettazione a sfera che termina con il corpo maschio di un connettore rapido per pressione, al quale sarà connessa la linea di carico.

L'autoclave ha un volume interno utile di reazione di 215 ml; in Figura 3 si riporta il disegno CAD del reattore descritto. L'autoclave è assicurata ad un supporto grazie ad un sostegno che blocca il coperchio flangiato su 3 punti, come mostrato in Figura 3: in questo modo il coperchio, dove sono montati tutti gli accessori più delicati, rimarrà assicurato al supporto, mentre il bicchiere potrà essere spostato per agevolare le operazioni di carico e svuotamento delle soluzioni di reazione.
L'autoclave è progettata per operare in sicurezza ed efficienza nelle condizioni di formazione di gas idrato, che per le specifiche esigenze del progetto sono 5÷10 MPa come range di pressione e -5 ÷ +20 °C come range di temperatura. Le autoclavi quindi, dovendo garantire l'operatività nel range di condizioni operative (Experimental Conditions) di 0-10 MPa; -5 ÷ +20 °C, sono progettate per operare tranquillamente in un range più ampio. Possiamo quindi dire che le condizioni di lavoro (Working Conditions), nel caso in cui si desideri utilizzare queste autoclavi per scopi diversi dallo studio dei gas idrati, saranno nel range di 0-15 MPa; -8 ÷ +25 °C. Per garantire l'operatività in sicurezza in queste ultime condizioni, le autoclavi sono state progettate (Design Conditions) per operare in sicurezza nel range di 0-18 MPa ; -10 ÷ +30 °C.
Ad ogni modo ogni operazione sperimentale dovrà essere conforme a quanto specificato nel manuale di uso e manutenzione, per eventuali operazioni speciali dovrà essere contattato il fornitore per valutare un uso in sicurezza delle apparecchiature.

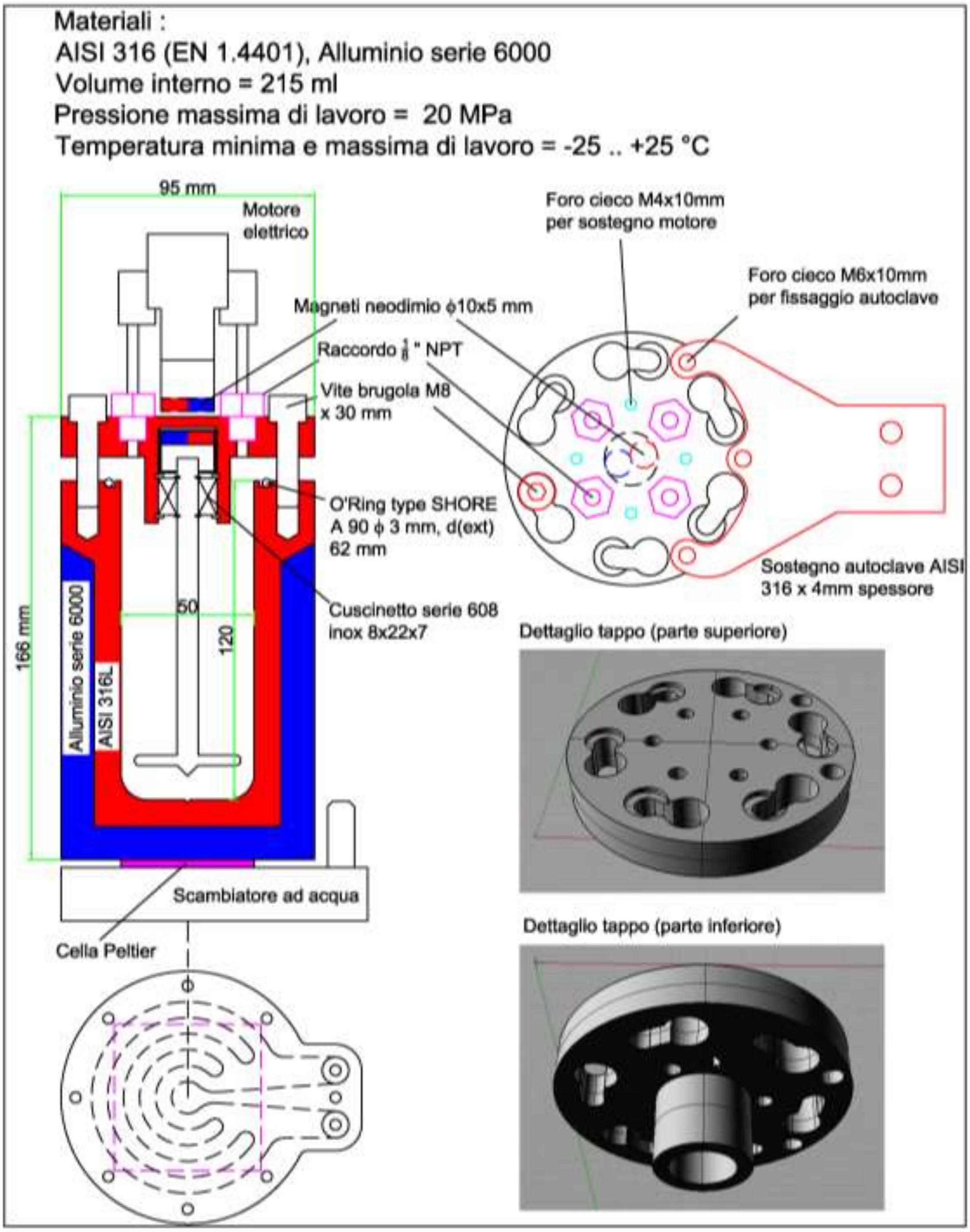


Figura 3. Disegno CAD del reattore per la produzione di Idrati di gas

4.2 Sistema di carico

Le autoclavi vanno caricate con precise quantità di gas al fine di ottenere la giusta composizione per la miscela che si vuole studiare, a tale scopo è stata realizzata una appropriata linea gas (Figura 4). I gas che si possono utilizzare sono: metano in bombole, compresso a 20 MPa, e anidride carbonica liquida in bombole a 7 MPa. Le pressioni di caricamento delle bombole sono tali da permettere il riempimento dell'autoclave per semplice travaso.

In Figura 5 è riportato lo schema impiantistico della linea di carico per i due gas CH_4 e CO_2. Ogni bombola è provvista di proprio regolatore di pressione Pr1 e Pr2 provvisto di manometri per indicare la pressione di bombola e la pressione di linea, il riduttore di pressione deve essere di tipo "a pistone" che permette di avere in uscita pressioni fino a quella di ingresso. A valle di ogni riduttore è montata una valvola di intercettazione V1 e V2 e una valvola di non ritorno Cv1 e Cv2, la prima serve ad escludere uno dei due gas dalla linea, la seconda ad evitare che il gas della bombola A possa accidentalmente rientrare nella B.

A questo punto le due linee si riuniscono in un "tee" per poi proseguire come unica linea. In questo tratto è installato un manometro per una rapida visualizzazione della pressione. Di seguito troviamo un filtro per gas pressurizzati F con corpo filtrante da 7 μm per proteggere le apparecchiature successive che sono molto delicate. A valle del filtro è installata una valvola di intercettazione V4 e successivamente la valvola micrometrica Mv1 che serve a dosare nell'autoclave le esatte quantità di gas desiderate al fine di ottenere una specifica composizione CH_4/CO_2. Date le pressioni di esercizio ed il volume delle autoclavi, risulta opportuno l'utilizzo di una valvola con un Cv (Coefficiente di Flusso) pari a 5×10^{-5} , quella scelta è prodotta dalla società Americana Tescom del gruppo Emerson.

Dato il volume dell'autoclave, con tale valvola è possibile regolare il flusso di gas durante il caricamento con velocità anche inferiori ad 0,1 MPa/minuto, questo garantisce un accurato dosaggio dei gas. La valvola Mv1 è provvista di sistema di By-Pass realizzato come nello schema mediante le valvole di intercettazione V4 e V5. Questo serve ad escludere la valvola Mv1 nel caso in cui si desideri fare carichi e scarichi veloci delle autoclavi. Sul By-Pass è anche installata la valvola V3 che serve per lo spurgo di tutta la linea, per lo svuotamento mediante l'applicazione del vuoto, e per il campionamento. A valle della Mv1 è installato un manometro e un trasmettitore di pressione digitale Pt1 necessario a leggere il valore di pressione a valle della linea che corrisponde anche alla pressione all'interno dell'autoclave. Le tubazioni utilizzate per la linea sono in acciaio inox 316 trafilato della sezione di 6 mm e spessore di parete di 1 mm. Per collegare il tubo alle varie utenze si utilizzano raccordi a compressione in acciaio inox 316 con doppia ogiva. La linea di caricamento in tubazione rigida termina a valle del Pt1 in un tubo flessibile che termina con un connettore rapido femmina QcF. Questo flessibile deve, a sua volta, essere adatto alla pressioni di esercizio e alla tipologia di fluidi in uso. Il tubo flessibile si collegherà ad ogni autoclave che sarà dotata di connettore rapido maschio QcM e relativa valvola di intercettazione V6 montata direttamente sull'autoclave che servirà a chiudere e contenere il gas all'interno della stessa una volta scollegato il flessibile a caricamento avvenuto.

Per ottenere una desiderata composizione della miscela gassosa all'interno dell'autoclave si procederà spillando esatte quantità dei due gas dalle bombole all'autoclave mediante le opportune operazioni sotto descritte. Si potrà risalire alle quantità di gas spillato misurando la pressione a cui ogni gas è stato caricato all'interno dell'autoclave. Risolvendo le opportune leggi dei gas (Van Der Waals) si potrà risalire alle quantità in moli di gas caricate.

Per caricare l'autoclave con una desiderata composizione di gas si procederà come segue:

1. carico nell'autoclave delle soluzioni desiderate
2. chiusura e serraggio dell'autoclave
3. collegamento dell'autoclave alla linea mediante connessione QcF – QcM
4. apertura della valvola V6 sull'autoclave
5. apertura delle valvole V1, V2, V4, V5
6. apertura della valvola V3
7. spurgo della linea e applicazione del vuoto.
8. chiusura delle valvole V3,V4,V5

9. chiusura delle valvole V1,V2
10. assicurarsi che il regolatore di pressione Pr2 sia al minimo di uscita
11. apertura della bombola di CO_2
12. apertura della valvola V2 a valle del regolatore Pr2
13. aumento della pressione operando sul regolatore Pr2
14. apertura della valvola V4
15. regolazione del flusso tramite la valvola micrometrica Mv1
16. a pressione desiderata raggiunta da segnale di Pt1/Pt2 (Pressioni visualizzate dal software), chiusura rapida della valvola V6 sull'autoclave
17. FINE CARICO CO_2
18. chiusura della bombola di CO_2
19. apertura delle valvole V1, V2, V4, V5
20. apertura della valvola V3
21. spurgo della linea e applicazione del vuoto.
22. chiusura delle valvole V3,V4,V5
23. chiusura delle valvole V1,V2
24. assicurarsi che il regolatore di pressione Pr1 sia al minimo di uscita
25. apertura della bombola di CH_4
26. apertura della valvola V1 a valle del regolatore Pr1
27. aumento della pressione operando sul regolatore Pr1
28. apertura della valvola V4
29. regolazione del flusso tramite la valvola micrometrica Mv1
30. quando il valore di pressione di Pt1 supera appena il valore di Pt2 (Pressioni visualizzate dal software) apertura della valvola V6
31. continua la regolazione del flusso tramite la valvola micrometrica Mv1
32. a pressione desiderata raggiunta da segnale di Pt1/Pt2 (Pressioni visualizzate dal software), chiusura rapida della valvola V6 sull'autoclave
33. FINE CARICO CH_4
34. chiusura della bombola di CH_4
35. apertura delle valvole V1, V2, V4, V5
36. apertura della valvola V3
37. spurgo della linea e applicazione del vuoto.
38. chiusura delle valvole V3,V4,V5
39. chiusura delle valvole V1,V2

Particolare attenzione va posta all'operazione numero 30, in questo caso l'autoclave è già carica di CO_2 mentre la linea è stata svuotata per il dosaggio del CH_4 e quindi è sotto vuoto. L'apertura della valvola V6 farebbe far refluire la CO_2 nella linea compromettendo il successivo corretto dosaggio del CH_4. Quindi, a differenza delle operazioni di caricamento del primo gas, per il gas successivo la valvola V6 deve rimanere chiusa fino a che il valore della pressione letto da Pt1 non superi il valore di Pt2. Ovvero la pressione di linea del CH_4 non superi quella della CO_2 nell'autoclave evitando reflussi e permettendo al CH_4 di vincere la pressione della CO_2 ed entrare anch'esso nell'autoclave.
A tale scopo si potrebbe installare subito a monte del QcF una valvola di non ritorno uguale a Cv1 e Cv2. Questo impedirebbe ogni tipo di reflusso in maniera passiva e il gas successivo potrebbe entrare nell'autoclave solo con una pressione superiore a quella dell'autoclave.
Questa modifica implica comunque la realizzazione di un apposito punto di campionamento provvisto di una seconda valvola micrometrica direttamente sull'autoclave, infatti la presenza di una valvola di non ritorno in qualsiasi punto a valle della Mv1, impedisce di utilizzare la stessa Mv1 anche per la fase di campionamento descritta di seguito.
Lungo la linea di carico riportata in Figura 5, opzionalmente, potrà essere installato un misuratore di flusso termo-massico GFm come quelli forniti dalla Bronkhorst modello F131M, tale strumento permette la

lettura del flusso massico del gas lungo la linea in pressione. I sistemi termo-massici si basano sulla misura della capacità termica del gas, misurando le temperature a monte e a valle di un sistema di riscaldamento del flusso di gas a potenza costante e calibrata. Il valore del flusso di gas è ritrasmesso dal misuratore con segnale analogico 4-20 mA o digitale RS232.
Come riportato in Figura 5, tutti i segnali di temperatura e pressione sono raccolti da un PLC (Programmable Logic Controller) che li gestisce e che comunica con un PC per il monitoraggio e la raccolta dati. I “loop” di controllo della temperatura saranno descritti nel capitolo 4.6.
Un ulteriore miglioramento della linea di carico può essere ottenuto mediante la sua automazione con l’installazione di una valvola micrometrica elettro-pneumatica con Cv analoghi a quelli indicati per la valvola manuale. Ciò permette la chiusura di un “loop” di controllo che gestisce la valvola in funzione del segnale di pressione o di flusso. In particolare il segnale di pressione ricevuto dal PLC e proveniente da Pt1 viene elaborato dal PLC che, sulla base di un set point impostato, pilota la valvola Mv1 al fine di raggiungere la pressione desiderata automaticamente. Analogamente se la valvola Mv1 è controllata in funzione del flusso di GFm e non della pressione di Pt1, essa verrà pilotata dal PLC al fine di mantenere un flusso costante o di totalizzare una certa quantità di gas. In questo modo sarà sufficiente impostare la pressione o la quantità di gas che si desidera caricare ed il sistema provvederà automaticamente al caricamento. Valvole elettro-pneumatiche con micro flussi per alte pressioni sono reperibili dalla Kammer Ventile del gruppo Flowserve oppure dalla Badger Meter.



Figura 4. Realizzazione presso la RDPower del prototipo descritto, linea di carico più 2 autoclavi

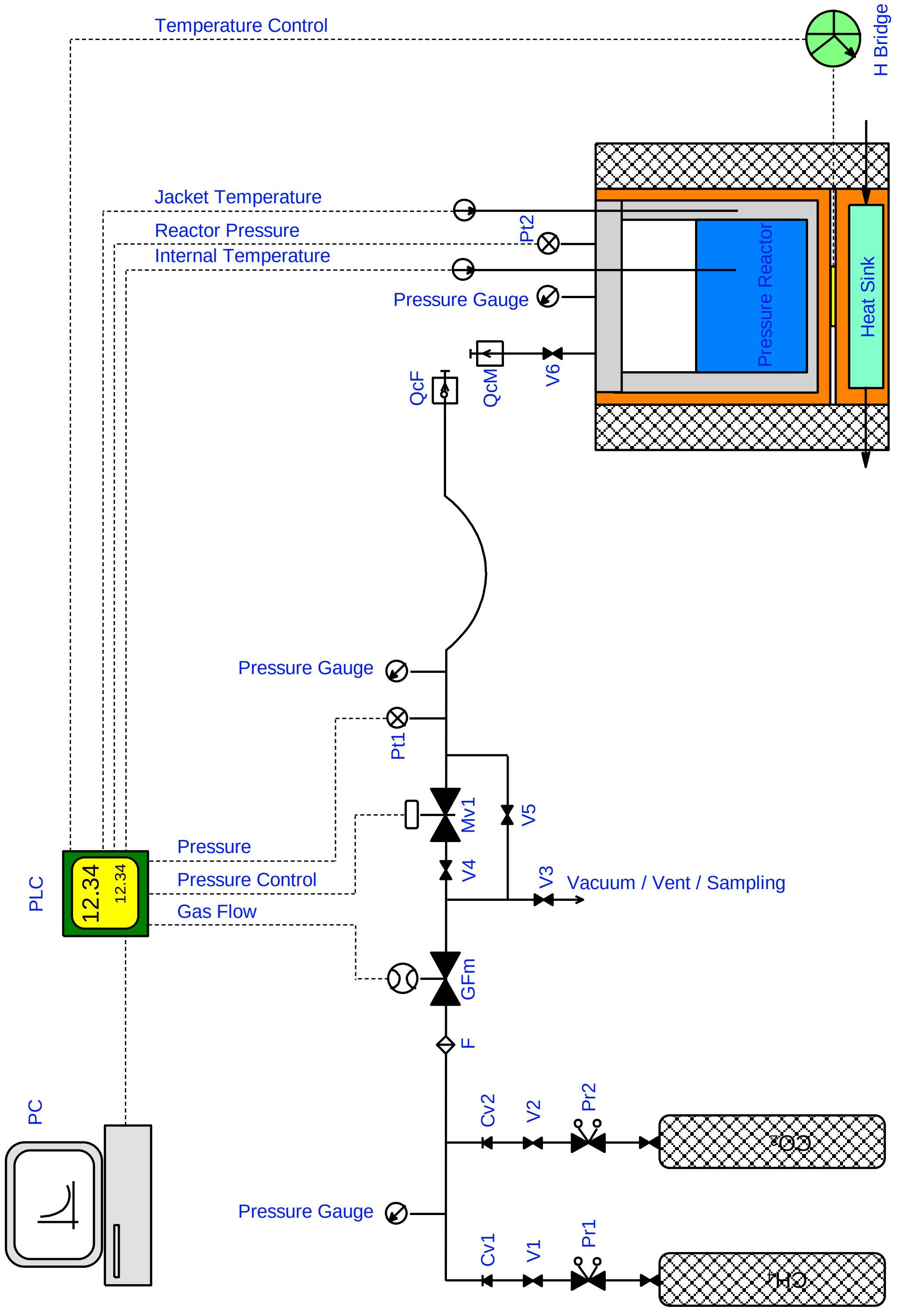


Figura 5. Schema linea di carico/scarico delle autoclavi

4.3 Sistema di agitazione

Al fine di evitare la formazione di gradienti di temperatura o problemi relativi al trasferimento di massa, è necessario un sistema di agitazione interna. L'agitazione interna in apparecchiature in pressione è realizzata mediante sistemi di accoppiamento magnetico che isolano meccanicamente due sistemi rotanti. Sono reperibili sul mercato sistemi di varie potenze adatti all'apparecchiatura e prodotti da fornitori come la Autoclave Engineering oppure la Premex. Alcuni di questi dispositivi sono anche dotati di un encoder che permette di agitare a velocità costante, con questa funzione è possibile eseguire anche misure reologiche del sistema fluido studiato. Sappiamo infatti che una variazione di viscosità, dovuta a reazioni chimiche o fisiche all'interno del reattore, tende a variare la coppia necessaria a mantenere costante il numero di giri.
La RDPower ha sviluppato un proprio sistema di agitazione interna per accoppiamento magnetico di semplice applicazione. Grazie a questo dispositivo, riportato in Figura 6, la coppia applicata dall'esterno tramite un motore elettrico è riprodotta all'interno mediante l'accoppiamento magnetico. La potenza massima trasferibile mediante l'accoppiamento progettato è pari a circa 100 W, il numero di giri/minuto è regolabile da 0 a 2000 (min^{-1}). Anche questo sistema può essere dotato di encoder per seguire la reologia del sistema di reazione.

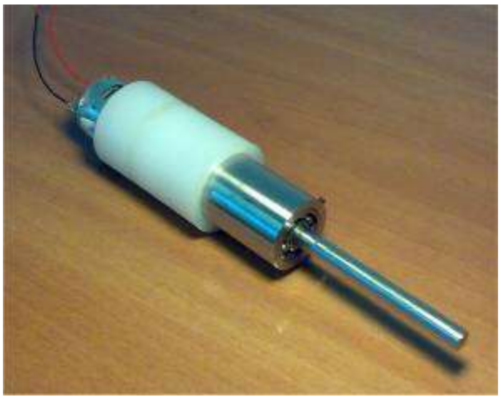


Figura 6. Prototipo di accoppiamento magnetico progettato e inserito nelle autoclavi

4.4 Sistema raffreddamento

Per il raffreddamento delle apparecchiature, necessario alla formazione dei gas idrati, è stato utilizzata una apposita cella di Peltier. Da simulazioni ad elementi finiti, l'utilizzo di un modulo della potenza massima raffreddante di 105 W (Watt termici) è risultato sufficiente al raggiungimento delle temperature operative necessarie in tempi dell'ordine dei minuti. La cella di Peltier è una pompa di calore a stato solido, il cui funzionamento si basa sull'effetto Seebeck/Peltier prodotto con particolari materiali semiconduttori a base di Tellururo di Bismuto (figura 7).

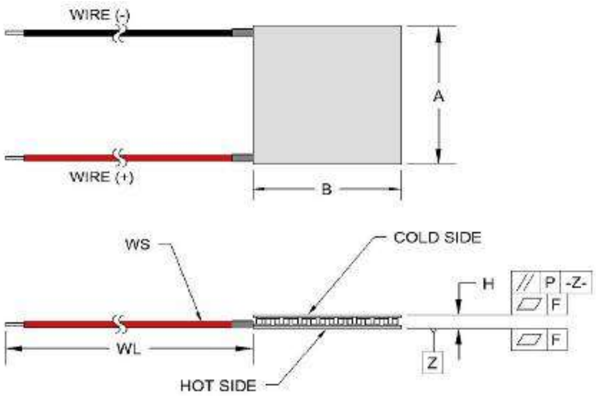


Figura 7. Disegno CAD pompa di calore a stato solido Peltier

Le celle di Peltier utilizzate nel progetto si presentano come piastrine quadrate in ceramica con un lato pari a 55 mm ed uno spessore di 3,5 mm contenenti al loro interno il materiale semiconduttore attivo. I moduli operano tra una sorgente calda (il reattore da raffreddare) e una sorgente fredda (scambiatore) a cui cedere il calore sottratto al reattore.
A questo scopo è stato realizzato un opportuno scambiatore piano a circolazione di acqua capace di smaltire efficacemente il calore sottratto dal Peltier (Figura 8).

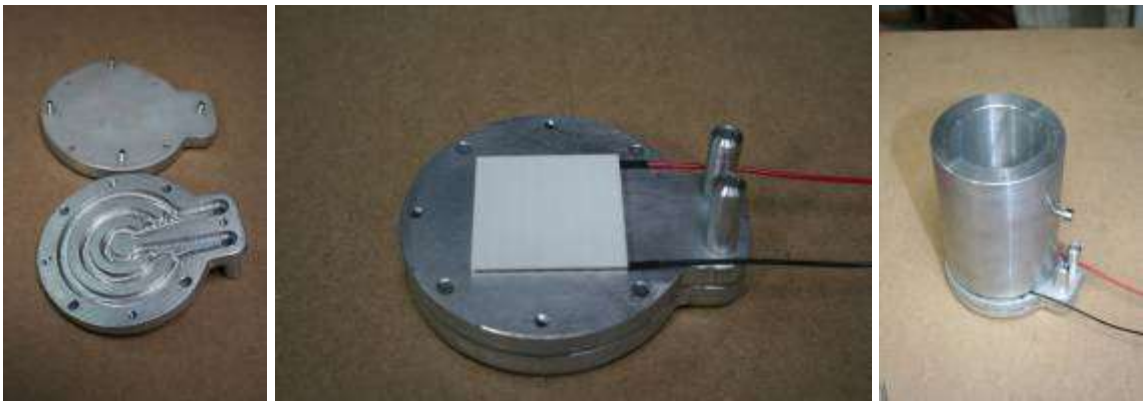


Figura 8. Scambiatore di calore ad acqua per raffreddamento/riscaldamento Peltier. Assemblaggio scambiatore/Peltier/autoclave

Il dispositivo Peltier è alloggiato sul fondo dell'autoclave e sottrae calore dal basso. Al fine di rendere omogeneo il raffreddamento del reattore ed evitare il formarsi di gradienti di temperatura, il Peltier non opera direttamente a contatto con il corpo di acciaio dell'autoclave, ma opera su un bicchiere di alluminio che a sua volta ospita il bicchiere dell'autoclave. In questo modo la conduttività termica dell'alluminio, 10 volte superiore a quella dell'acciaio inox 316, permette una più omogenea distribuzione delle temperature lungo tutto il corpo dell'autoclave. Opportuni sistemi di pilotaggio del Peltier sono di seguito descritti per variare la potenza raffreddante e portare il sistema alle temperature sperimentali desiderate.

4.5 Determinazione della composizione del gas

Per verificare la composizione della miscela gassosa all'inizio ed alla fine dell'esperimento, piccole aliquote di gas possono essere spillate dall'autoclave con opportune siringhe di campionamento, per poi essere iniettate in un Gas Cromatografo. Le siringhe di campionamento utilizzabili possono essere le normali siringhe da presidio medico dotate di connessione a vite per ago. Su questa connessione è possibile installare uno speciale rubinetto a 3 vie che permette il campionamento ed il contenimento del gas campionato all'interno della siringa. Siringhe da 50 o 60 ml sono sufficienti al prelievo di un campione rappresentativo di gas e sono adeguatamente robuste per sopportare il vuoto praticato durante lo svuotamento della linea. Qualsiasi altro sistema di campionamento per gas può essere utilizzato facendo le opportune considerazione sulle procedure di campionamento in termini di pressioni e volumi.
I campioni possono essere iniettati nel Gas Cromatografo con rilevatore TCD, ovviamente il Gas Cromatografo dovrà essere calibrato con opportuni standard al fine di minimizzare gli errori e rendere più sensibile la misurazione.
Per il campionamento del gas nell'autoclave si deve procedere come segue:

1. La valvola V6 dell'autoclave è chiusa
2. Chiusura delle valvole V1,V2
3. collegamento dell'autoclave alla linea di caricamento mediante connessione QcF – QcM

4. apertura delle valvole V4, V5
5. apertura della valvola V3
6. collegamento del campionatore all'uscita della valvola V3
7. spurgo della linea e applicazione del vuoto.
8. chiusura delle valvole V3,V4,V5
9. apertura della valvola V6
10. apertura delle valvole V3,V4
11. regolazione del flusso tramite la valvola micrometrica Mv1
12. a campionamento eseguito chiusura delle valvole V6 e V3
13. disconnessione del campionatore
14. apertura delle valvole V4, V5
15. apertura della valvola V3
16. spurgo della linea e applicazione del vuoto
17. FINE CAMPIONAMENTO

Volendo implementare un sistema di misurazione della composizione in continuo, esistono oggi sul mercato sensori IR per gas ad elevate pressioni che rilevano lo spettro IR della miscela in continuo e permettono di risalire alla variazione di composizione della miscela nel reattore stesso. Questa tipologia di sensori, molto costosi fino a poco tempo fa, oggi, grazie alla miniaturizzazione della componentistica elettronica, possono essere reperiti a prezzi ragionevoli. La britannica DYNAMENT realizza sensori IR per miscele Metano/Anidride Carbonica, e fornisce anche schede elettroniche per ritrasmettere il segnale di misura su standard 0-5V o 4-20 mA.

4.6 Sistema di monitoraggio e controllo

L'intera apparecchiatura per lo studio dei gas idrati è gestita da un PC mediante un software di controllo ed acquisizione dei dati, di seguito vengono descritte le varie sezioni del sistema:

4.6.1 Autoclavi

Ciascuna autoclave monta un sensore di pressione (range 0-40 MPa), avvitato sul tappo mediante filettatura NPT 1/8" con trasmissione analogica (4-20 mA) della pressione e due termocoppie (tipo K) o termoresistenze RTD (Pt100) per la misura della temperatura. La temperatura viene misurata in due diversi punti dell'autoclave, all'interno della parete in acciaio inox 316 tramite un apposito foro, e all'interno dell'autoclave, mediante un pozzetto che dal tappo scende fino ad immergersi nella soluzione liquida studiata. La prima sonda di temperatura viene utilizzata dal sistema automatico di termostatazione per imporre la temperatura voluta in un certo istante sul sistema, la seconda sonda rileva le variazioni di temperatura nella soluzione studiata prodotte dalle transizioni di fase tipiche della formazione e dissoluzione degli idrati.

4.6.2 Sistema raffreddante/riscaldante

Le autoclavi vengono raffreddate o riscaldate mediante una pompa di calore a stato solido ad effetto Seebeck/Peltier (Figura 7 e 8).
Questi dispositivi sono alimentati da una corrente continua a bassa tensione (±15 V, ±10 A) che in funzione del verso in cui scorre all'interno del dispositivo e della sua intensità genera un "pompaggio" di calore dall'autoclave verso il dissipatore a circolazione forzata d'acqua o viceversa.

La potenza raffreddante o riscaldante del Peltier utilizzato dipende dalla tensione applicata in una certa direzione e quindi dalla corrente elettrica che attraversa il Peltier. In modalità raffreddamento i Peltier utilizzati sono in grado di asportare calore dalle autoclavi con una potenza raffreddante pari a 105 W (Watt termici), tale potenza raffreddante è massima quando la differenza di temperatura tra autoclave e scambiatore ad acqua è pari a zero, e scende linearmente a zero quando tale differenza raggiunge i 70 °C (Figura 9). Questo implica che utilizzando acqua sanitaria (15-20 °C) per il raffreddamento del Peltier è teoricamente raggiungibile una temperatura di -50 °C. In modalità Riscaldante il Peltier è in grado di erogare all'autoclave una potenza termica pari a 300 W quando la differenza di temperatura tra l'autoclave e l'acqua è zero e circa 180 W per differenze di temperature superiori a 70 °C.

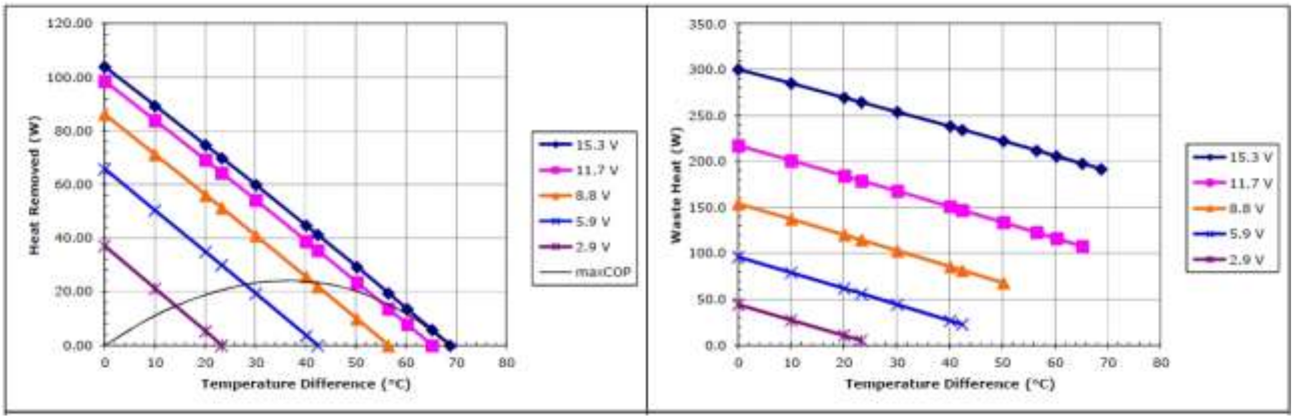


Figura 9. Potenza termica raffreddante e riscaldante del Peltier utilizzato in funzione del ΔT di lavoro

Con tali prestazioni questo sistema di condizionamento termico è in grado di portare le autoclavi da temperatura ambiente alla temperatura di formazione degli idrati e viceversa in tempi dell'ordine di pochi minuti (Figura 10).

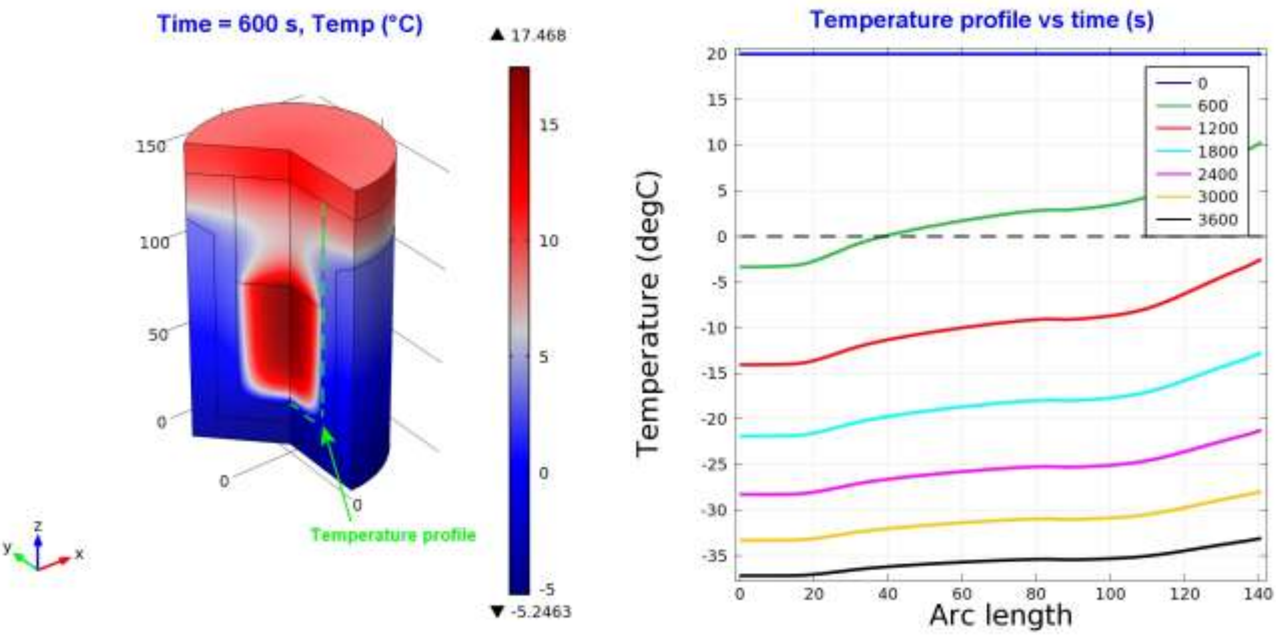


Figura 10. Simulazione agli elementi finiti dell'autoclave raffreddata mediante il sistema a Peltier descritto. In un tempo pari a 10 minuti (600 s) le pareti interne dell'autoclave a contatto con l'acqua raggiungono temperature comprese tra -5 e +5 °C

L'elettronica necessaria al controllo dei Peltier è contenuta in un apposito strumento e consiste di **Ponti H a MOSFET** pilotati in modalità "PWM Sign Magnitude Mode" (Figura 11).

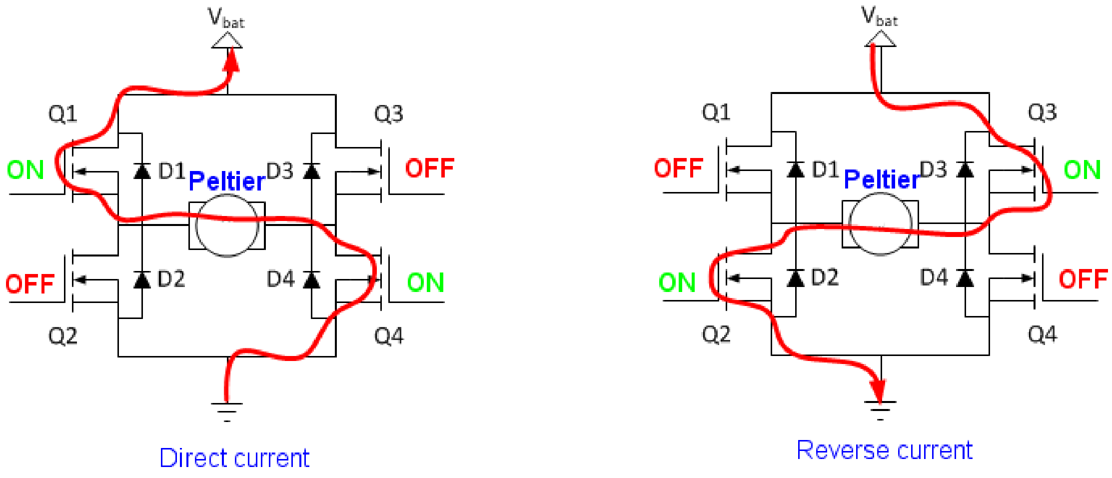


Figura 11. Schema di funzionamento di un ponte H a MOSFET

Questa apparecchiatura permette di generare correnti elettriche di intensità e direzione controllabile via PC. Un software eseguito su apposito PLC (Figura 12) di gestione delle autoclavi esegue un ciclo PID sulla temperatura di ciascuna autoclave e controlla i singoli ponti H producendo le appropriate correnti istante per istante.



Figura 12. Strumento di controllo autoclavi con PLC programmabile e gestibile da PC

4.6.3 Linea di caricamento gas

Sulla linea di caricamento dei gas è presente un trasduttore di pressione analogico (range 0-40 MPa) con uscita 4-20 mA, un misuratore di flusso della Bronkhorst con uscita analogica 4-20 mA e opzionalmente, come descritto in precedenza, un sistema di regolazione automatica del flusso di gas azionato mediante segnale di controllo 4-20 mA generato da apposito software. Tutti i segnali analogici vengono digitalizzati da apposita scheda ADC a 12 bit e acquisiti dal software di controllo e supervisione eseguito sul PC di gestione del sistema.

4.6.4 Software di controllo ed acquisizione dati

La gestione del sistema è affidata ad un apposito PLC (Figura 13) che si occupa di leggere continuamente le temperature e le pressioni del sistema e memorizzarle internamente. Il PLC esegue i cicli PID di regolazione della temperatura e controlla mediante comunicazione digitale il sistema raffreddante/riscaldante a Peltier.



Figura 13. PLC Nanodac della Eurotherm/invensys

Il PLC dispone di una porta di comunicazione seriale RS232/RS422/RS485 per la comunicazione con il PC di supervisione e analisi dei dati (Figura 14). Il protocollo utilizzato per la comunicazione seriale dei dati è il "Modbus", standard industriale universalmente noto, questo protocollo è basato sulla lettura e/o scrittura da parte di una unità "Server" (il PC) di registri numerici contenenti i dati di processo all'interno dell'unità "Slave" (il PLC). Una volta conosciuto l'elenco dei registri presenti nell'unità "Slave" ed il loro significato fisico, è possibile interrogare il PLC con qualunque software per PC basato sulla comunicazione seriale "Modbus".

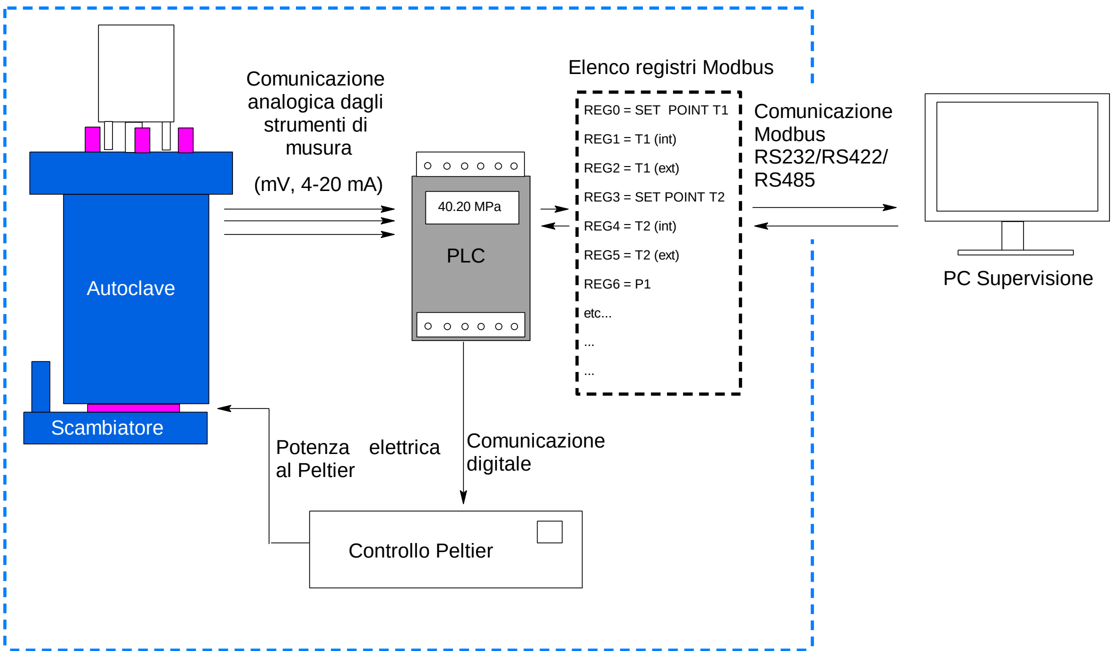


Figura 14. Schema del sistema di controllo delle autoclavi

In particolare mediante il software eseguito sul PC si possono effettuare le seguenti operazioni:

- Impostare le temperature volute per le autoclavi scrivendo il valore di temperatura nell'apposito registro del PLC, sarà poi il PLC ad eseguire i controlli PID necessari e a gestire i Peltier.
- Acquisire le temperature interne delle autoclavi per monitorare le transizioni di fase connesse alla formazione di idrati.
- Acquisire le pressioni delle autoclavi e della linea dei gas necessarie alle operazioni di carico ed al monitoraggio della formazione dell'idrato.
- Salvare in formato CSV, Excel, ecc. i dati acquisiti per successive elaborazioni con altri software.

4.7 Inquadramento Normativo

Come sopra descritto i dispositivi sperimentali di cui si parla sono delle apparecchiature in pressione che utilizzano gas combustibili come il CH_4. A disciplinare la realizzazione e la messa in esercizio di tali apparecchiature è la Normativa Europea 97/23/EC meglio nota come PED (Pressure Equipment Directive). Secondo la direttiva PED il CH_4 rientra nei Fluidi Pericolosi del Gruppo 1, pertanto la realizzazione di reattori con volume interno superiore a 1 litro, o con pressione interna superiore a 20 MPa o con un prodotto PV superiore a 200 sono soggetti a particolari autorizzazioni da parte di enti preposti, nonché a controlli periodici. Al fine di evitare di incorrere in formalismi autorizzativi e aumentare il grado di sicurezza dei sistemi si è pertanto scelto un volume inferiore al litro (215ml) e pressioni di esercizio massime inferiori a 20 MPa. In queste condizioni le apparecchiature ricadono nelle disposizioni PED disciplinate dall'Articolo 3 paragrafo 3 ossia di apparecchiature realizzate secondo SEP (Sound Engineering Practice) o "a regola d'arte". Pertanto in questo caso è sufficiente una relazione di stabilità strutturale rilasciata da un professionista abilitato.
Oltre alla PED, utilizzando gas infiammabili, le apparecchiature devo essere assoggettate anche alla Normativa Europea 94/9/EC meglio nota come ATEX (ATmosphères EXplosives). In questo caso tutta una serie di accorgimenti realizzativi e operativi devono essere presi per eliminare o minimizzare il rischio di formazione di atmosfere esplosive potendo così lavorare in sicurezza ed evitare complesse disposizioni relative alla ATEX. Anche le apparecchiature elettroniche di controllo e misurazione infine devono essere conformi alle normative CE vigenti in materia, a tale scopo tutta la componentistica elettronica utilizzata deve essere conforme alle normative CE, ove questo non sia possibile, opportuni accorgimenti realizzativi, di installazione e messa in esercizio dovranno essere presi al fine di evitare situazioni di rischio.

4.8 Esempi Misurazione

Di seguito si riportano a titolo esemplificativo alcuni grafici riportanti prove sperimentali di formazione e dissociazione di gas idrati di Metano a diverse condizioni operative.
Il grafico di Figura 15 riporta un tipico esempio sperimentale di formazione di Idrato di Metano, misurazioni ottenibili con le apparecchiature in dotazione alla RDPower. Al tempo 0 l'apparecchiatura è stata caricata con la soluzione da sottoporre a formazione di Idrato, costituita da acqua ed eventuali additivi; il reattore è chiuso e l'esperimento parte con una fase di raffreddamento per raggiungere le condizioni sperimentali, che nel caso specifico sono di 4 MPa per la pressione e 2 °C per la temperatura.
Il raggiungimento del set point di temperatura è evidente dal profilo delle curve rosa e blu (rispettivamente T int e T jac) che riportano i valori della temperatura della camicia raffreddante controllata dal sistema Peltier e della temperatura interna del reattore.
Dopo circa 1 ora, al raggiungimento del set point di temperatura, inizia automaticamente il caricamento in pressione, compare quindi la curva celeste (Gas Flow) del flusso di gas e al curva rossa (Pressure). Durante il caricamento il valore del flusso di gas va a fondo scala fino al raggiungimento del set point di pressione.
A questo punto le condizioni sperimentali sono raggiunte ed inizia a trascorrere il Tempo di Induzione (Ti) periodo tipico della formazione di Gas Idrati dovuto alla formazione dei primi nanocristalli di idrato.

L'inizio della formazione dell'idrato si evidenzia nella curva celeste (Gas Flow) con un deciso aumento del flusso che dura durante tutto il periodo di formazione (Ft). Questo flusso è dovuto al sistema di controllo della pressione, infatti la formazione di idrato intrappola del gas e tende a far scendere la pressione dal valore di set point, a questo punto interviene il sistema di controllo della pressione che riapre la valvola di carico e riporta la pressione al valore di set point generando il flusso di gas dovuto all'intrappolamento del metano nella fase idrato, evidenziato in figura con Gu.

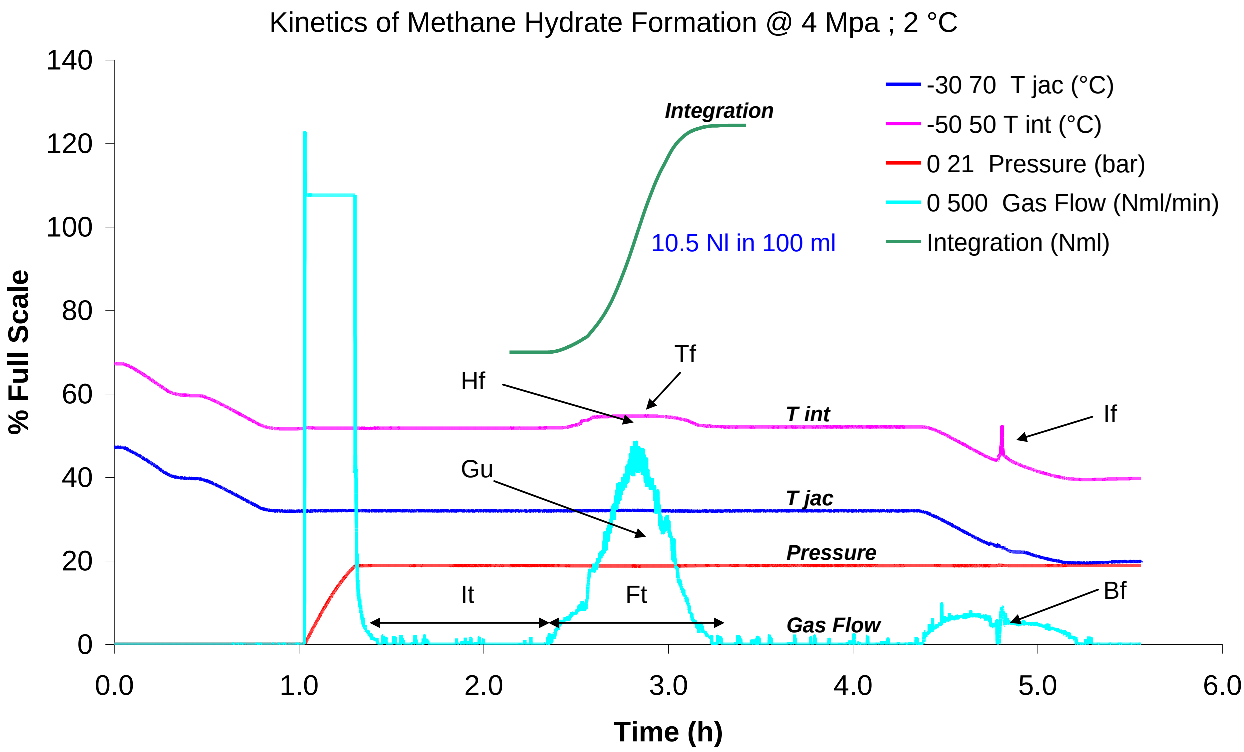


Figura 15. Esempio di formazione di Metano Idrato a 4 MPa e 2 °C. La curva blu (T jac) riporta il profilo di temperatura della camicia raffreddante. La curva viola (T int) riporta la temperatura interna del reattore con evidenziata la temperatura di formazione Tf e il calore di formazione rilasciato Hf. Nella medesima curva è evidente ance il picco termico relativo alla formazione del ghiaccio If. La curva rossa (Pressure) indica il profilo di pressione durante l'esperimento. La curva celeste (Gas Flow) indica il flusso di gas necessario al caricamento in pressione del reattore e in seguito il flusso di gas intrappolato nella fase idrato Gu. Nella medesima curva è evidente anche un "colpo d'ariete" Bf corrispondente alla formazione del ghiaccio. Indicati con It e Ft rispettivamente il tempo di induzione e il tempo di formazione. La curva verde riporta l'integrale della porzione Ft della curva celeste e rappresenta la quantità di gas immagazzinato in fase idrato per una data quantità di acqua, nel caso specifico 10,5 Nl di Metano in 100 ml di acqua, equivalente ad un rapporto di compressione 105.

Nella curva rosa (T int) in corrispondenza della formazione di idrato si osserva un inevitabile scostamento dal valore di set point della temperatura interna che tende a salire fino alla temperatura di equilibrio di formazione (Tf) del metano idrato a quella pressione. Il set point di temperatura è ripristinato alla fine della formazione dell'idrato. L'area compresa sotto il picco di scostamento dal valore di set point della temperatura (Hf) è proporzionale al calore latente di formazione dell'idrato di metano a quelle condizioni sperimentali.

Una volta terminata la formazione dell'idrato il sistema ritorna su tutti i set point stabiliti fino all'inizio, circa al tempo 4,5 ore, della fase di sotto raffreddamento, in questa fase il sistema è raffreddato sotto i 0 °C fino al congelamento dell'acqua residua non convertita in idrato, chiamata acqua interstiziale.

Il flusso di gas durante la fase di raffreddamento è dovuto alla contrazione del gas e quindi alla necessità di reintegro per mantenere la pressione costante. Il congelamento di questa acqua è evidente dal picco del suo calore latente di congelamento indicato con If.
In corrispondenza della formazione del ghiaccio, si osserva un Back Flow nella curva del flusso di gas indicato con Bf: questo è dovuto alla rapida espansione del ghiaccio che genera un leggero picco di pressione e il relativo "colpo d'ariete" induce questo disturbo sul flusso di gas.
Nel grafico è anche riportata la curva verde (Integration) che riporta l'integrale del flusso di gas nel tempo che totalizza la quantità di gas intrappolata nello specifico volume di acqua inserita nel reattore. Nel caso specifico il valore dell'integrale è di 10,5 Nl di metano in 100 ml di acqua corrispondenti ad un rapporto di compressione di 105, il che significa che per avere la stessa quantità di gas nel medesimo volume di idrato bisognerebbe comprimerlo fino a 10,5 MPa, equivalente a 105 bar.
Nel grafico, i valori delle temperature, come gli altri valori riportati, sono normalizzati su una scala 0-100% del valore di fondo scala (% Full Scale) dello strumento che misura il parametro. Questo al fine di agevolare la visualizzazione del grafico ed evitare sovrapposizione o schiacciamento dei profili parametrici dovuti ai range di misurazione sensibilmente diversi. Come riportato nella legenda del grafico la T int ha un range di misurazione di -50 °C ÷ +50 °C mentre la T jac ha un range di -30 °C ÷ +70 °C questo determina la spaziatura tra le due curve, in realtà la differenza reale di temperatura tra la T int e la T jac è solo di 0.2 ÷ 0.3 °C.

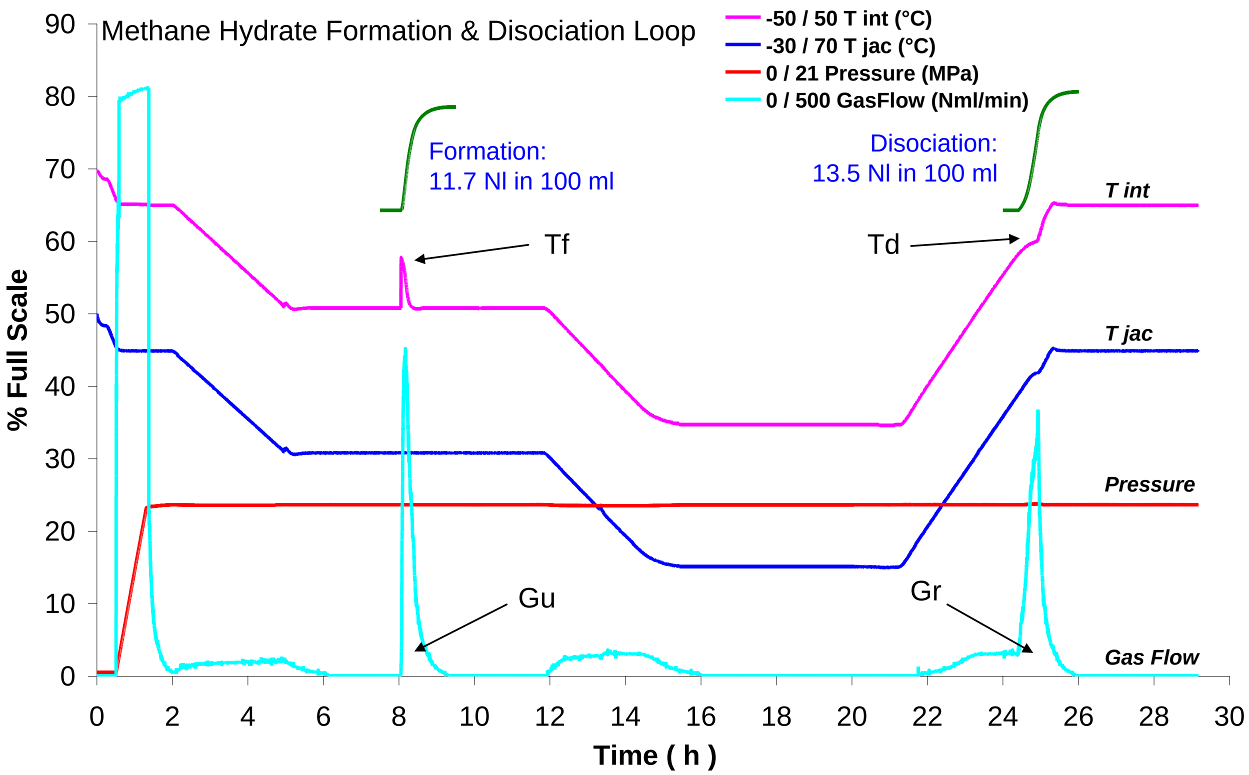


Figura 16. Altro esempio di formazione di Metano Idrato, colori e simbologie sono gli stessi di Figura 15. in questo caso l'esperimento invece che fermarsi alla sola formazione di Idrato procede raccogliendo dati anche nella fase di dissociazione. Gr analogamente a Gu rappresenta il gas rilasciato dall'idrato durante la dissociazione, Td analogamente a Tf rappresenta la temperatura di dissociazione

Il grafico di Figura 16 riporta un esperimento analogo a quello di Figura 15: la differenza sta sostanzialmente nel fatto che in questo caso l'esperimento, dopo la fase di sotto-raffreddamento, procede anche con la fase di dissociazione a pressione costante. Quindi sono evidenti i flussi relativi al gas intrappolato Gu e al gas rilasciato Gr. Analogamente sono evidenti i valori della temperatura di formazione Tf e della temperatura di dissociazione Td.

In corrispondenza dei flussi di formazione e dissociazione anche in questo caso sono riportate le curve di integrazione con i valori di gas intrappolato e rilasciato. Il maggior valore del gas rilasciato rispetto a quello intrappolato è dovuto all'eccesso di gas inserito nel reattore durante la fase di sotto-raffreddamento.
In questo specifico esperimento condotto alla pressione di 5 MPa e 1 °C si ottiene un rapporto di compressione di 117.
Una differenza operativa rispetto all'esperimento di Figura 15 è nella fase di caricamento, in questo caso eseguita prima del raggiungimento del set point di temperatura. Anche in questo caso i valori sono riportati in %Full Scale per una più agevole interpretazione del grafico.

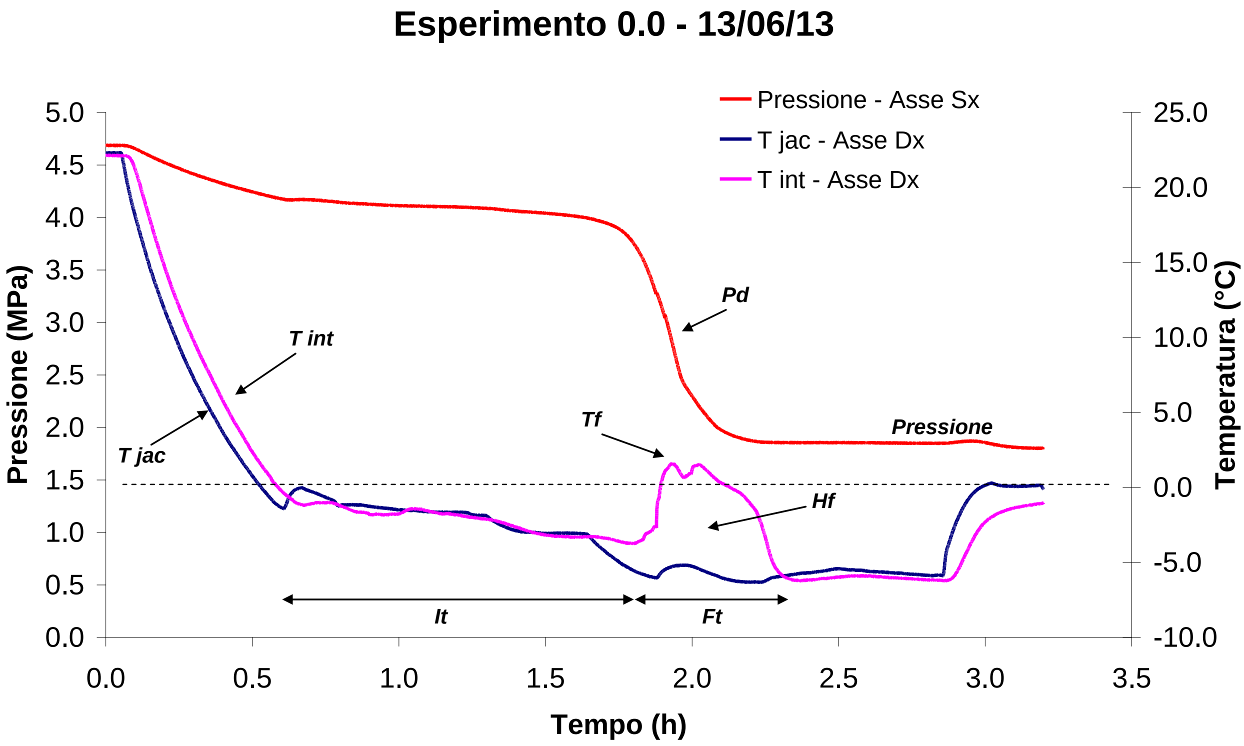


Figura 17. Esperimento di collaudo dell'apparecchiatura realizzata da RDPower per lo studio del comportamento della miscela CO_2/CH_4 nella formazione di gas idrato. Il reattore utilizzato ha le stesse caratteristiche di quello sopra descritto, ma un volume interno inferiore e pari a 80 ml. Esperimento necessariamente eseguito in "Pressure Drop" (indicato con Pd nel grafico) anziché in pressione costante. Simbologie e colori sono analoghi a quelli dei grafici precedenti. Le pressioni sono riportate sull'asse Y di Sinistra , mentre le temperature su quello di destra.

Gli esempi sopra riportati relativi ad idrati di metano puro servono ad a dare una idea di come operano le apparecchiature descritte. Nel caso specifico dello studio della separazione della miscela CO_2/CH_4, l'apparecchiatura non opera a pressione costante, ma in "Pressure Drop".
Il reattore utilizzato in questa prima prova ha le stesse caratteristiche di quello descritto in precedenza, ma presenta un volume interno inferiore, pari a 80 ml. Il reattore è stato caricato in pressione e poi si è atteso che l'idrato catturasse il gas, generando la relativa caduta di pressione.
Nell'esperimento di Figura 17 la caduta di pressione dovuta alla formazione di idrato è stata di 2,3 MPa indicata nel grafico con Pd. Prima della chiusura, nel reattore sono stati caricati 25 ml di soluzione di acqua e LABSA a 200 ppm. L'esperimento è partito con il reattore caricato a 4,8 MPa a 24 °C con una miscela al 53% di CO_2 e 47% di CH_4.
Dopo il caricamento in pressione è iniziato il raffreddamento fino al set point di temperatura impostato a -1°C; questo raffreddamento comporta una graduale diminuzione della pressione evidente nella curva rossa (Pressione) che si porta al valore di 4,1 MPa. Successivamente la temperatura è stata gradualmente

ulteriormente abbassata al fine di diminuire i tempi di induzione nella formazione di idrato. A questo punto si è assistito alla formazione di idrato, caratterizzata da un aumento della temperatura interna del reattore (T int). La temperatura del reattore che nel frattempo aveva raggiunto valori inferiori a quelli di equilibrio gas/idrato (sotto-raffreddamento), si porta al valore di equilibrio (Tf), aumento dovuto al calore di formazione dell'idrato (Hf). Associato all'aumento della temperatura interna vi è un brusco calo della pressione dovuto all'intrappolamento del gas (Pd). Una volta terminata la formazione dell'idrato vi è un ristabilirsi del set point di temperatura. Lo scopo di questo esperimento di collaudo era proprio quello di calibrare opportunamente l'apparecchiatura per la tipologia di esperimenti da eseguire.
Oltre alle operazioni descritte sono stati prelevati campioni di gas ad inizio e fine esperimento che sono serviti a verificare l'avvenuta separazione e l'efficienza del processo mediante analisi gascromatografiche.
Le immagini di Figura 18 e di Figura 19 riportano i due cromatogrammi relativi al primo esperimento di collaudo dell'apparecchiatura. Il campione del cromatogramma di Figura 18 è relativo ad un campione prelevato dalla fase gas sovrastante l'idrato dopo formazione nell'esperimento di collaudo di Figura 17.
Una volta prelevato il campione, il sistema è stato sottoraffreddato a -5°C e la fase gas evacuata. Dopo di che il sistema è stato riscaldato fino a completa dissociazione dell'idrato formato, liberando quindi il gas in esso intrappolato. Un successivo campione è stato prelevato il cui cromatogramma è riportato in Figura 19.
Da opportuna calibrazione del Gas Cromatografo si evince che i picchi relativi al CH_4 sono quelli con tempi di ritenzione intorno ai 2 minuti, mentre i picchi relativi alla CO_2 hanno tempi di ritenzione di 7-8 min. Come è evidente dai cromatogrammi il contenuto di CO_2 nella fase gas è inferiore a quello presente nella fase idrato.

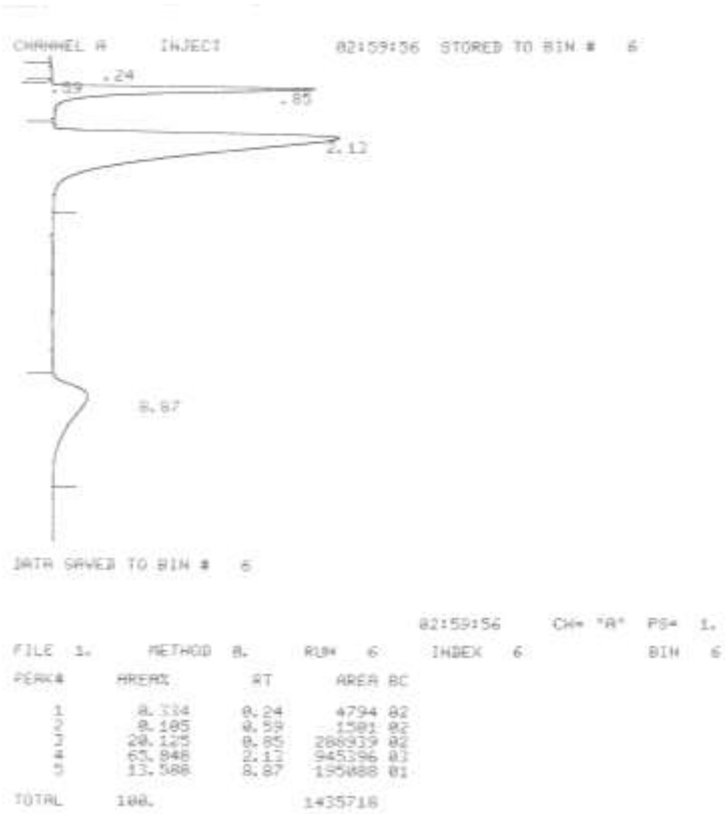


Figura 18. Gascromatogramma del campione della fase gas dopo formazione di Idrato, a tempi di ritenzione di 2,13 min il picco relativo al CH_4 e a tempi di ritenzione di 8,87 min il picco relativo alla CO_2

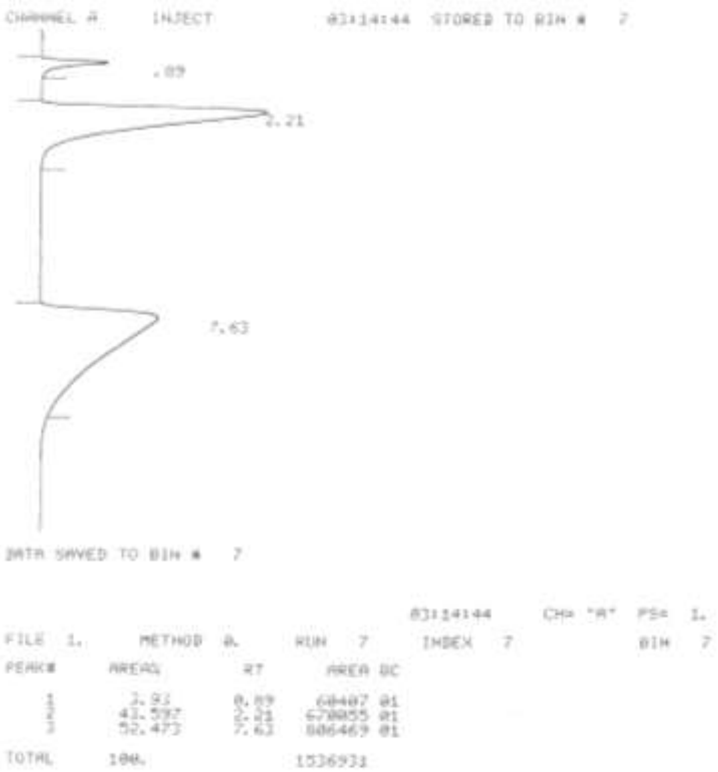


Figura 19. Gascromatogramma del campione di gas risultante dalla dissociazione dell'idrato. A tempi di ritenzione di 2,21 min il picco relativo al CH_4 e a tempi di ritenzione di 7,36 min il picco relativo alla CO_2

La Tabella 1 Tabella 1riporta le composizioni relative dei due campioni normalizzata alla sola somma di CH_4 e CO_2 .

Tabella 1. Composizione dei campioni di gas ottenuta dal confronto delle aree dei cromatogrammi

	Fase gas		Fase Idrato	
	Aree	**%**	**Aree**	**%**
CH_4	945396	82,89	670055	45,38
CO_2	195088	17,11	806469	54,62
Tot	1140484		1476524	

5 Risultati Attesi

La sperimentazione oggetto del presente rapporto prevede lo studio dei gas idrati come potenziali sistemi per la purificazione del Biogas con lo scopo di produrre Biometano. Dall'indagine scientifica di cui si riporta un estratto nell'introduzione del presente documento si evince come sia termodinamicamente possibile risolvere la miscela CO_2-CH_4, mediante formazione di gas idrati, in quanto la fase idrato tende ad essere più ricca del componete gassoso che forma idrati più stabili, in questo caso la CO_2. Emerge dalle evidenze scientifiche che, per questa particolare miscela, il processo di separazione è governato maggiormente da fattori cinetici che termodinamici, fattori cinetici per i quali non è ancora stata ben compresa la natura. In letteratura non esiste uno studio definitivo che evidenzi gli aspetti scientifici ma anche tecnico pratici della separazione della miscela CO_2-CH_4 mediante gas idrati, lo scopo della campagna sperimentale del presente progetto di ricerca è quindi valutare questi aspetti. Anche nel caso in cui, il processo proposto non fosse sufficiente a raggiungere gli standard di qualità richiesti per il Biometano, esso potrebbe rimuovere economicamente buona parte della CO_2 dal Biogas. Va infatti detto che il biogas, tra le varie miscele di gas energetici, è quella che si presta maggiormente ad essere trattato mediante formazione di gas idrati, Il processo di purificazione mediante gas idrati infatti è noto per il syngas che però viene prodotto a temperature molto elevate, il Biogas invece è prodotto a circa 30°C e la presenza di impurezze come l'H_2S potrebbe giocare un ruolo favorevole dal punto di vista cinetico.

6 Preventivo costi

Di seguito si riporta un preventivo budgetario per la realizzazione delle apparecchiature sopra descritte. Va chiarito che tale ipotesi di spesa <u>è solo orientativa</u> e ha lo scopo di guidare il cliente nelle scelte delle apparecchiature. Una volta definite esattamente le esigenze sarà possibile fornire un preventivo dettagliato. I prezzi sono da intendersi IVA esclusa

L'apparecchiatura descritta nel presente documento consta sostanzialmente di 5 elementi:

- Linea di carico dei gas
- Autoclavi (costi riportati per singola autoclave)
- Sistema monitoraggio e controllo
- Software di gestione
- Certificazioni e Documentazione

- **Linea di carico**

Riduttori di pressione	2300
Valvole, curve, tee, manometri analogici, connettori rapidi, ecc.	2000
Tubi inox 316 6mm x 1mm (12m)	150
Valvola micrometrica	950
Misuratore termo-massico	2100
Montaggio linea	1500

- **Autoclave**

Corpo autoclave con coperchio flangiato	600
Scambiatore per unità Peltier	150
Struttura di sostegno autoclave	300
Motore con sistema di accoppiamento magnetico	300
Isolamento termico autoclave	100
Montaggio autoclave	1500

- **Sistema monitoraggio e controllo (x 1 Autoclave)**

Sonde di Temperatura	100
Trasmettitori analogici di pressione	150
PLC acquisizione dati e controllo apparecchio	1500
Interfaccia seriale verso PC	150
Sistema di raffreddamento a Peltier	1000
Sistema per la gestione dei motori per il mescolamento	400
Cablaggio sistema	1500

- **Software di gestione**

Modulo base per la comunicazione seriale con protocollo Modbus	400
Software grafico per la supervisione, il controllo del sistema, la raccolta dei dati	1500

- **Certificazioni e Documentazione**

Certificazione CE	1500
Certificazione ATEX	1500
Certificazione PED	1500
Manuale Uso Manutenzione	1000

- **Opzionali**

Attuatore pneumatico per regolazione del flusso	2500
Seconda valvola micrometrica e ulteriore raccorderia necessaria al prelievo gas nel caso si utilizzi valvola di non ritorno sull'autoclave (4.2)	950

- **Totale 27'600 €**

7 Conclusioni

Nel presente documento viene illustrato il sistema messo a punto da RDPower S.r.l. per lo studio di idrati di miscele gassose di metano ed anidride carbonica. Il sistema deriva dalla esperienza acquisita da RDPower nella produzione e studio di Idrati di gas in precedenti progetti di Ricerca Industriale. Le apparecchiature descritte nel presente documento sono state sviluppate, realizzate e collaudate in via prototipale presso i laboratori di RDPower con lo scopo di sviluppare la fase sperimentale prevista dall'accordo con ENEA. Lo sviluppo di tali prototipi inoltre ha lo scopo di raccogliere dettagli tecnico realizzativi più approfonditi al fine di fornire ad ENEA apparecchiature ottimizzate per questo tipo di sperimentazione.

Riferimenti bibliografici

[1] E. Dendy Sloan Jr. “Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition”. CRC Press 2007
[2] NETL, “Simteche Hydrate CO2 Capture Process, 2006 Engineering Analysis Tasks of Contract Mod 017 - Final Report”, http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/carbon-seq/PDFs/210.pdf
[3] Herri, J.-M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., Cameirao, A. “Gas hydrate equilibria for CO_2–N_2 and CO_2–CH_4 gas mixtures—Experimental studies and thermodynamic modelling”, Fluid Phase Equilibria, 301, 171–190
[4] Seo, Y-T, Lee, H., Yoon, J-H. “Hydrate Phase Equilibria of the Carbon Dioxide, Methane, and Water System”, J. Chem. Eng. Data, 46, 381-384
[5] Laura J. Rovetto et al. “NMR studies on CH_4+CO_2 binary gas hydrates dissociation behavior”. in: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada, July 6-10, 2008
[6] Laura A. Stern, Susan Circone, Stephen H. Kirby and William B. Durham, “Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm”. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 1756-1762.
[7] Giavarini C. *et* al. “Formation and dissociation of CO_2 and CO_2 – THF hydrates compared to CH_4 and CH_4 - THF hydrates”. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008),Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6-10, 2008
[8] Arca S. *et* al. “Upgrading of Biogas Technology through the application of Gas Hydrates”. 7th International Conference On Gas Hydrates ICGH7, Edinburgh, 17 – 21 July 2011 Scotland

Abbreviazioni ed acronimi

- **PWM:** Pulse Width Modulation, sistema per la regolazione della potenza elettrica mediante la generazione di un onda quadra a frequenza fissa e “duty cycle” ovvero rapporto tempo ON / tempo OFF variabile
- **DBF:** Design by Formulae
- **DBA:** Design by Analysis
- **MMC:** Metal to Metal Contact
- **SDS:** Sodium Dodecyl Sulfate
- **LABSA:** Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid
- **PID:** (Proportional Integral Derivative) Algoritmo matematico per la regolazione di parametri di processo.
- **TCD:** Thermal Conductivity Detector